

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-205103  
 (43)Date of publication of application : 31.07.2001

(51)Int.CI. B01J 35/02  
 B01J 27/02  
 B01J 27/24  
 C23C 14/34

(21)Application number : 2000-018551 (71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

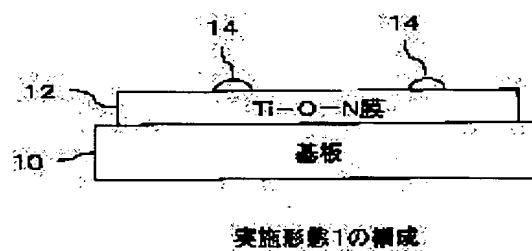
(22)Date of filing : 27.01.2000 (72)Inventor : MORIKAWA KENJI  
 SHIGA TAKAHIRO  
 ASAHI RYOJI  
 OWAKI TAKESHI  
 TAGA YASUNORI

## (54) PHOTOCATALYTIC BODY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a more efficient photocatalyst acting with visible light.

SOLUTION: This photocatalytic body is obtained by forming a Ti-O-N film 12 on a SiO<sub>2</sub> substrate 10 by sputtering, for example, while using TiO<sub>2</sub> as a target and introducing nitrogen gas into the atmosphere, crystallizing TiO<sub>2</sub> in the Ti-O-N film by heat treatment and depositing a charge separating material 14 such as Pt on the surface of the Ti-O-N film 12. The Ti-O-N film, which is based on the TiO<sub>2</sub> crystals thus obtained and contains nitrogen, expresses excellent photocatalytic activity to act with visible light. Since the material 14 catches electrons or positive holes and prevents effectively the electrons and the positive holes from being recombined with one another, more efficient photocatalytic reaction can be achieved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-205103

(P2001-205103A)

(43)公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 01 J 35/02  
27/02  
27/24  
C 23 C 14/34

識別記号

F I  
B 01 J 35/02  
27/02  
27/24  
C 23 C 14/34

テマコード(参考)  
J 4 G 0 6 9  
A 4 K 0 2 9  
A  
M

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-18551(P2000-18551)

(22)出願日 平成12年1月27日 (2000.1.27)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72)発明者 森川 健志

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 志賀 孝広

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

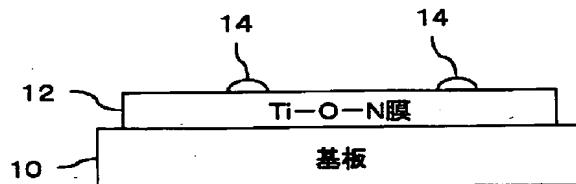
最終頁に続く

(54)【発明の名称】光触媒体

(57)【要約】

【課題】可視光を動作光としてより効率的な光触媒を得る。

【解決手段】 $\text{SiO}_2$ 基板10上に、スパッタリングにより、 $\text{Ti-O-N}$ 膜12を形成する。例えば、 $\text{TiO}_2$ をターゲットとして、雰囲気に窒素ガスを導入する。また、スパッタ後熱処理によって結晶化を行う。次に、この $\text{Ti-O-N}$ 膜12の表面に $\text{Pt}$ などの電荷分離物質14を堆積する。このようにして得た $\text{TiO}_2$ 結晶を基本として、窒素を含有する $\text{Ti-O-N}$ 膜は、可視光を動作光として良好な光触媒作用を発現する。特に、電荷分離物質が電子または正孔を捕獲するため、電子と正孔が再結合するのを効果的に防止して、より効率的な光触媒反応を行うことができる。



実施形態1の構成

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を窒素原子またはイオウ原子で置換、酸化チタン結晶の格子間に窒素原子またはイオウ原子をドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界に窒素原子またはイオウ原子を配してなるチタン化合物であり、その表面に電荷分離物質が担持されている光触媒体。

【請求項2】 酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を窒素原子またはイオウ原子で置換、酸化チタン結晶の格子間に窒素原子またはイオウ原子をドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界に窒素原子またはイオウ原子を配し、かつバナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、レニウム、オスミウム、バラジウム、白金、イリジウムのうち少なくとも一種で酸化チタン結晶の金属サイトの一部を置換、酸化チタン結晶の格子間にドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界に配してなるチタン化合物であり、かつその表面に電荷分離物質が担持されている光触媒体。

【請求項3】 請求項1または2に記載の光触媒体において、

前記電荷分離物質がPt, Pd, Niの金属元素のうちの少なくとも1つである光触媒体。

【請求項4】 請求項1または2に記載の光触媒体において、

前記電荷分離物質がRuO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub>, SnO<sub>x</sub>, Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, ZnO<sub>x</sub>の酸化物のうちの少なくとも1つである光触媒体。

【請求項5】 酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換、酸化チタン結晶の格子間に窒素原子をドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界に窒素原子を配してなるチタン化合物であり、その表面にPt, Pd, Ni, RuO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub>, SnO<sub>x</sub>, Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, ZnO<sub>x</sub>のうちの少なくとも1つが担持されている光触媒体。

【請求項6】 酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を窒素原子またはイオウ原子で置換、酸化チタン結晶の格子間に窒素原子またはイオウ原子をドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界に窒素原子またはイオウ原子を配してなるチタン化合物を内部物質とし、この内部物質の表面側に酸化チタン層を形成し、かつこの酸化チタン層の表面に電荷分離物質が担持されている光触媒体。

【請求項7】 酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を窒素原子またはイオウ原子で置換、酸化チタン結晶の格子間に窒素原子またはイオウ原子をドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界に窒素原子またはイオウ原子を配し、かつバナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、レニウム、オスミウム、バラジウム、白金、

イリジウムのうち少なくとも一種で酸化チタン結晶の金属サイトの一部を置換、酸化チタン結晶の格子間にドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界に配してなるチタン化合物を内部物質とし、この内部物質の表面側に酸化チタン層を形成し、かつこの酸化チタン層の表面に電荷分離物質が担持されている光触媒体。

【請求項8】 請求項6または7に記載の光触媒体において、

酸化チタン層と内部物質の組成比が、表面から内側に向けてその距離に応じて徐々に変化する光触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、可視光動作が可能な光触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、光触媒作用を発現する材料として、TiO<sub>2</sub>（二酸化チタン）、CdS（硫化カドミウム）、WO<sub>3</sub>（三酸化タンゲステン）、ZnO（酸化亜鉛）等、数多くのものが知られている。これらの光触媒材料は半導体であり、光を吸収して電子と正孔を生成し、種々の化学反応や殺菌作用を呈する。ここで、現在まで、光触媒として実用化されているものは、TiO<sub>2</sub>のみである。これは、TiO<sub>2</sub>が、毒性、水や酸・アルカリに対する安定性の観点から優れているからである。

【0003】 ところが、このTiO<sub>2</sub>光触媒の動作光は、TiO<sub>2</sub>のバンドギャップ（アナターゼ型結晶においてEg = 3.2 eV）の値から、波長λ < 380 nmの紫外線に限られている。太陽光下における十分な動作、屋内や車内での使用、また微弱な光を照射した場合の触媒活性の向上といった観点から、波長380 nm以上の可視光照射によっても触媒活性を発現する材料の開発が強く望まれている。

【0004】 例えば、特開平9-262482号公報では、触媒活性の高いアナターゼ型TiO<sub>2</sub>にCr（クロム）、V（バナジウム）等の金属元素をイオン注入して材料改質を行うことにより、TiO<sub>2</sub>の光吸收端を長波長側にシフトさせ、可視光でのTiO<sub>2</sub>触媒の動作を可能にしている。なお、Cr、V等のドーピングについては、1970年代前半から数多くの報告があるが、これらの報告では可視光での動作が可能になったとはしていない。特開平9-262482号公報は、Cr、V等のドーピングの手法をイオン注入という特別なものにすることで、可視光における動作を可能としたものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このように、上記従来例では、TiO<sub>2</sub>に金属元素をイオン注入するという手法で、TiO<sub>2</sub>光触媒の可視光における動作を可能としている。しかし、金属元素のイオン注入は、装置が大規模になり高価であるという問題点がある。そこで、その他的方法、すなわち溶液中合成したり、またはスパッタ

リングのような手法で  $TiO_2$  光触媒を合成したいという要求がある。ところが、このような方法で作製した場合には、可視光での動作が可能とならない。これは、結晶化過程においてドーバントである  $Cr$  が凝集してしまったり、あるいは  $Cr_2O_3$  等の酸化物を形成してしまうためと考えられている。このように、従来例においては、金属元素を用い  $TiO_2$  を可視光における動作を可能とするためには、金属元素のイオン注入という手段を採用しなければならないという問題があった。

【0006】本発明は、新規な材料を用いることにより、コストのかかるイオン注入等の手法を用いずに  $TiO_2$  光触媒の紫外光のみならず可視光における動作を実現することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係る光触媒体は、内部物質として酸化チタン（例えば  $TiO_2$ ）結晶の酸素サイトの一部を窒素原子（N）またはイオウ原子（S）で置換、酸化チタン結晶の格子間に窒素原子またはイオウ原子をドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界に窒素原子またはイオウ原子を配してなるチタン化合物（ $Ti-O-N$ 、あるいは  $Ti-O-S$ ）を有しており、その表面に電荷分離物質が担持されている。

【0008】酸化チタン結晶に窒素を含有させたチタン化合物である  $Ti-O-N$  または  $Ti-O-S$  は、紫外光のみならず可視光領域においても光触媒作用を発現する。従って、可視光を動作光として、 $TiO_2$  と同様の光触媒作用を得ることができる。

【0009】そして、 $Ti-O-N$  または  $Ti-O-S$  の表面に電荷分離物質が担持されている。この電荷分離物質としては、Pt, Pd, Ni, RuO<sub>x</sub>（例えば  $RuO_2$ ）、NiO<sub>x</sub>（例えば  $NiO$ ）、SnO<sub>x</sub>（例えば  $SnO_2$ ）、Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>（例えば  $Al_2O_3$ ）、ZnO<sub>x</sub>（例えば  $ZnO$ ）のうちの少なくとも 1 つが採用される。このような電荷分離物質は、光照射によって生じた電荷の分離を助ける働きを有し、助触媒として作用する。すなわち、Pt, Pd, Ni などの金属元素は電子を選択的に捕捉し、RuO<sub>x</sub>（例えば  $RuO_2$ ）、NiO<sub>x</sub>（例えば  $NiO$ ）、SnO<sub>x</sub>（例えば  $SnO_2$ ）、Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>（例えば  $Al_2O_3$ ）、ZnO<sub>x</sub>（例えば  $ZnO$ ）などの酸化物は正孔を選択的に捕捉する。従って、これら物質を光触媒物質の表面に担持することにより、光触媒反応により発生した電子と正孔が再結合する確率が低くなるため、電子と正孔の再結合による活性の低下を防ぐことができる。

【0010】また、 $Ti-O-N$  における窒素Nの原子数比X%が0<X<13であることが好適である。また、 $Ti-O-S$  におけるイオウについても同様である。また、助触媒である表面の金属元素あるいは酸化物は、最表面に均一に存在すると仮定して換算した値で、

0.1～10 オングストローム（Å）程度の量が好適である。実際には、これら表面の助触媒は島状構造となり、 $Ti-O-N$  あるいは  $Ti-O-S$  の表面全体に存在しない場合もある。

【0011】さらに、 $Ti-O-N$  または  $Ti-O-S$  を内部物質とし、この内部物質の表面側に酸化チタン層を形成し、かつこの酸化チタン層の表面に電荷分離物質が担持されていることが好適である。

【0012】このように構成することで、内部の  $Ti-O-N$  または  $Ti-O-S$  において紫外から可視の範囲の光を吸収し、表面の酸化チタンとそれに担持した電荷分離物質により触媒反応を行うことができる。酸化チタンは、安価で安定であり、Pt, Pd, Ni, RuO<sub>x</sub>（例えば  $RuO_2$ ）、NiO<sub>x</sub>（例えば  $NiO$ ）、SnO<sub>x</sub>（例えば  $SnO_2$ ）、Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>（例えば  $Al_2O_3$ ）、ZnO<sub>x</sub>（例えば  $ZnO$ ）により、電子と正孔の再結合を防止しつつ、効果的な触媒反応を発現できる。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態（以下実施形態という）について、図面に基づいて説明する。

【0014】「実施形態1」図1は、実施形態1の構成を示す図であり、基板10上に、光触媒物質である  $Ti-O-N$  膜12が形成されており、かつ  $Ti-O-N$  膜12の表面に Pt および  $RuO_2$  が担持されている。なお、基板10は、ガラス、セラミックなど用途に合わせて各種のものが採用可能である。

【0015】 $Ti-O-N$  膜12は、 $TiO_2$  結晶の格子間に窒素原子がドーピングされた構造を有している。ここで、この窒素原子のドーピングは、 $TiO_2$  結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換、 $TiO_2$  結晶の格子間に窒素原子をドーピング、あるいは $TiO_2$  結晶の多結晶集合体の粒界に窒素原子を配する構造のいずれでもよく、これらが混在していてもよい。

【0016】また、 $Ti-O-N$  膜12における各元素の組成比は、例えば  $Ti_{1-x}O_xN$  である。従って、 $Ti-O-N$  膜12は、基本的に  $TiO_2$  の結晶であり、 $TiO_2$  膜中にNがドープされた構成となっている。また、 $TiO_2$  結晶の結晶相は、ルチルでもアナターゼでもよいが、例えばアナターゼ+ルチルである。

【0017】図2に、 $TiO_2$  結晶の（a）ルチル、（b）アナターゼの結晶単位格子を示す。図において、小さな○が  $Ti$ 、大きな○が  $O$  を示している。このOの一部がNに置換されたり、結晶格子間あるいは  $TiO_2$  結晶粒界にNが入り込み、 $Ti-O-N$  が構成される。

【0018】本発明者らは実験と平行して、第一原理計算法の一つである full-potential linearized-augmented plane-wave (FLAPW) 法によってアニオンXをドープした  $Ti-O-X$  系半導体光触媒の電子状態ならびに光学特性を評価した。これにより、可視光照射によって動作が可能なドーピング種XとしてN（窒素）、S

(イオウ)が有効であることがわかった。この結果から、酸素(O)を他のアニオンXで置換した場合のみならず、その他にも、格子を歪ませる形でアニオンXが結晶格子中に存在する場合や、結晶粒界にアニオンXが存在する場合、あるいはこれらの組み合わせの場合においても、酸化チタンを基体とする光触媒中にTi-X結合が存在すれば、本発明のドーピングによる効果が得られることがわかった。また、アモルファス酸化チタンへのアニオンドーピングにおいても同様な効果が得られる。

【0019】また、Nが上記に示す状態でドーピングされていれば、Tiと(O+N)の原子数比は、1:2でなくてもよく、組成比は前記のようにTi<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>N<sub>x</sub>の酸素過剰の場合や、Ti<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>N<sub>x</sub>のような還元気味の組成比であってもよい。これはSドーピングにおいても同様である。

【0020】このような光触媒物質の製造は、例えばRFマグネットロンスパッタリングによって行う。そこで、この製造方法の一例について、説明する。

【0021】まず、基板10およびTiO<sub>2</sub>ターゲットをRFマグネットロンスパッタリング装置の真空チャンバ内にセットする。そして、真空チャンバ内にN<sub>2</sub>ガスおよび不活性ガス(例えばArガス)を所定量導入し、(N<sub>2</sub>+Ar)プラズマ中でスパッタリングする。これによって基板10上にTi-O-N膜12を堆積する。

【0022】スパッタリング中の全ガス圧は0.52Pa程度、N<sub>2</sub>分圧は0%< N<sub>2</sub>分圧≤100%の範囲で設定すればよいが、20~60%程度が好適であり、例えば40%である。TiO<sub>2</sub>の投入電力は、例えば2つのターゲットを用いて600W×2とする。

【0023】さらに、スパッタリングによるTi-O-N膜12の成膜後に熱処理(アニール)を行い、結晶化する。例えば、窒素雰囲気中で550°C、2時間程度熱処理することで、結晶化させることができる。すなわち、単に成膜しただけでは、アモルファス+多結晶構造であるが、熱処理を行うことで多結晶化、単結晶化を図ることができる。なお、基板10を加熱しながら、Ti-O-N膜12を形成することで、成膜後の熱処理を省略することもできる。

【0024】そして、この熱処理の後に、電荷分離物質としてのPtをスパッタリングによって、堆積させる。ここで、Ptターゲットは予め真空チャンバ内にセットしておいてもよいし、後からセットしてもよい。このPtのスパッタリングによる堆積量は、表面に均一に堆積させた場合に得られる膜厚として、1Åおよび5Åとする。これによって、Ti-O-N膜12の表面にPtが島状に形成される。なお、電荷分離物質は、Ptに限らずPd、Ni、RuO<sub>x</sub>(例えばRuO<sub>2</sub>)、NiO<sub>x</sub>(例えばNiO)、SnO<sub>x</sub>(例えばSnO<sub>2</sub>)、Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ZnO<sub>x</sub>(例えばZnO)のい

ずれかまたその組み合わせでもよい。

【0025】実際に、上述のような製造法により、基板10上にTi-O-N膜12を作成し、その上にPtを担持させ、実施例の光触媒体を作成した。ここで、Ptの量として、膜厚に換算して1Å、5Åの2種類を作成した。

【0026】また、比較例として、TiO<sub>2</sub>膜、Ti-O-N膜、TiO<sub>2</sub>膜にPtを換算値にして1Å、5Å担持させたものを作成した。なお、TiO<sub>2</sub>膜にPtを担持させたものは、次のようにして作成した。まず、TiO<sub>2</sub>ターゲットを20%O<sub>2</sub>-Ar雰囲気中でスパッタした後、450°C、O<sub>2</sub>雰囲気中で90分間アニールして結晶化した。そして、その表面に換算膜厚1Åおよび5ÅでPtをスパッタリングによって堆積させた。

【0027】このようにして形成したTiO<sub>2</sub>、1ÅPt/TiO<sub>2</sub>、5ÅPt/TiO<sub>2</sub>、Ti-O-N、1ÅPt/Ti-O-N、5ÅPt/Ti-O-Nの6つの試料について、メチレンブルーの分解性能により光触媒活性を測定した結果を図3に示す。具体的には、各膜の表面にメチレンブルーを塗布しておき、光照射に伴う分解性能を波長600nmの光の吸光度(ΔABS)の変化として計測した。照射光源に500WのXeランプを用い波長λ≥200nmの紫外線を含む光を照射した場合と、光学フィルタにより照射波長域を制限することにより波長λ≥380nmの可視光を照射した場合について試験した。

【0028】この結果より、Ti-O-Nは、可視光照射によっても光触媒反応を生じるため、TiO<sub>2</sub>に比べ、その能力が大幅に上昇できる。そして、このTi-O-NにPtを担持させることで、光触媒としての能力をさらに2倍程度引き上げができることがわかる。なお、Ptの量は1Åでも、5Åでも大差のない結果であった。

【0029】ここで、Ti-O-Nについて、若干説明する。別の実験により、TiO<sub>2</sub>結晶に対する窒素のドーピング量の光触媒機能についての影響を調べた。この場合、Ti-O-N膜の窒素原子数比%は、N<sub>2</sub>分圧20%による成膜では熱処理前6.6%、熱処理後1.4%、窒素分圧100%の成膜では熱処理前12.7%、40%熱処理後0.5%であった。また、N<sub>2</sub>分圧40%、60%における成膜では、熱処理後のTi-O-N膜中の窒素原子数比%がそれぞれ1.4%、1.5%であった。そして、これらのTi-O-N膜のすべてにおいて、光触媒機能が発現した。従って、Ti-O-N膜の窒素含有量は、その原子数比%をX%とした場合、0<X<13とすることが好適である。なお、Ti-O-N膜の光触媒機能としては、熱処理後のものが優れており、熱処理後の窒素濃度としては、数%以下、特に2%以下が好ましい。

【0030】また、上述のTi-O-N膜12の作成で

は、 $TiO_2$ ターゲットを用い、 $N_2$ を含むArガスのプラズマ中で $Ti-O-N$ 膜12を成膜したが、 $TiN$ （窒化チタン）ターゲットを $O_2$ を含むガスのプラズマ中で成膜してもよい。さらに、ターゲットに $TiO_2 + TiN$ を用いることもできる。さらに、 $Ti$ インゴットを $(N_2 + O_2)$ ガス中における真空蒸着やイオンプレーティングによって、 $Ti-O-N$ 膜12を成膜することもできる。

【0031】また、上述の説明では、光触媒物質としての $Ti-O-N$ を薄膜形状としたが、微粒子 $Ti-O-N$ の表面に電荷分離物質を担持させたものをベースにそれを塗布用のバインダ材料に混合させたもの等にも適用される。

【0032】さらに、 $Ti-O-N$ は、上述の製造法をベースとし、各種微粒子作製法、ゾル・ゲル法、化学反応法などにより作製することが可能である。

【0033】特に、本実施形態の $Ti-O-N$ 膜は、Nが $Ti$ との化学結合を有している。すなわち、図4に示す $Mg-K\alpha$ 線源を用いたXPS（X-ray Photoemission Spectroscopy）による窒素Nの1s殻由來のスペクトルの測定結果から窒素原子の化学的な結合状態を判断したところ、本実施形態の $Ti-O-N$ 中の窒素原子は、396～397eV付近に、 $Ti-N$ 結合に由来するピークを示す。

【0034】上記のように、本発明の $Ti-O-N$ 光触媒のX線回折とXPSの二つの測定結果から、アナターゼ+ルチル結晶構造を有する $Ti-O-N$ 中に $Ti$ とN原子の間の化学的結合が存在することが明らかである。

【0035】一般に光触媒用の酸化チタンとして市販されている粉末や膜中にも、製造過程で窒素原子が混入する場合があるが、図中に示すようにこれらの窒素原子のピークは400eV付近に現れる。すなわち、従来の酸化チタンに混入する窒素原子は有機化合物やニトロ基を形成しているため、 $Ti-N$ 結合は観察されない。このように、製造過程に混入したり後処理で表面修飾される酸化チタンに存在する窒素は、化学的な性質が異なるために、酸化チタンの電子構造に影響を与えることができない。

【0036】そして、本実施形態においては、電荷分離物質を $Ti-O-N$ 膜12の表面にPtなどの電荷分離物質を担持させている。

【0037】このように、光触媒物質の表面に担持させることで、光触媒反応により生じた電子と正孔が再結合するのが防止され、より効率的な光触媒反応を生起することができる。

【0038】また、担持させる電荷分離物質としては、金属元素として、Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Ir, Au, Re, Os, Nbを利用ることができ、また酸化物として、 $RuO_x$ （例えば $RuO_2$ ）、 $NiO_x$ （例えば $NiO$ ）、 $SnO_x$ （例えば $SnO_2$ ）、 $Al_xO_y$ （例えば $Al_2O_3$ ）、 $ZnO_x$ （例えば $ZnO$ ）を利用することができる。

【0039】「実施形態2」図5（a）、（b）に、実施形態2の構成を示す。図5（a）において、基板10上に $Ti-O-N$ 膜12を形成し、その上に $TiO_2$ 膜16を形成し、かつこの $TiO_2$ 膜の表面に電荷分離物質14が担持されている。この電荷分離物質14としては、金属元素として、Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Ir, Au, Re, Os, Nbを利用することができ、また酸化物として、 $RuO_x$ （例えば $RuO_2$ ）、 $NiO_x$ （例えば $NiO$ ）、 $SnO_x$ （例えば $SnO_2$ ）、 $Al_xO_y$ （例えば $Al_2O_3$ ）、 $ZnO_x$ （例えば $ZnO$ ）を利用することができる。

【0040】なお、図5（a）においては、二層の積層構造としているが、熱処理などの過程で両者の境界は明確ではなくなり、表面に向けてNが徐々に減少していく構成となる。すなわち、表面に近いほどN原子量が少なく、かつ最表面では $TiO_2$ が露出した傾斜組成の $TiO_2/Ti-O-N$ 膜が形成される。なお、 $Ti-O-N$ 膜と、 $TiO_2$ 膜の界面をシャープなものに維持してもよい。

【0041】また、傾斜組成は、 $Ti-O-N$ 膜および $TiO_2$ 膜の積層形成後の熱処理に限らず、雰囲気のガス組成を膜の堆積状態に応じて変更してもよい。すなわち、雰囲気の $N_2$ 分圧を徐々に減少することで、表面側を $TiO_2$ にすることができる。

【0042】このような構成により、基板10に近い $Ti-O-N$ 領域（ $Ti-O-N$ 膜12）で可視光を吸収し、電子と正孔が生成される。これらは膜表面の $TiO_2$ （ $TiO_2$ 膜16）に供給される。そこで、表面においては、 $TiO_2$ 膜16として光触媒作用を発現する。

【0043】そして、上述のような電荷分離物質である金属元素は、電子を捕獲し、また酸化物は正孔を捕獲する。従って、光触媒反応によって生じた電子、正孔が再結合するのを防止され、より効率的に光触媒反応が生起される。

【0044】なお、傾斜組成の $TiO_2/Ti-O-N$ 光触媒は、図5（b）に示すように、内部に $Ti-O-N$ 部分22、外側に $TiO_2$ 部分24を有する粒子状とし、その表面に電荷分離物質14を点在させることも好適である。

【0045】また、上述の説明では、光触媒物質としての $Ti-O-N$ および $TiO_2$ を薄膜形状としたが、微粒子 $TiO_2/Ti-O-N$ の表面に電荷分離物質を担持させたものをベースにそれを塗布用のバインダ材料に混合させたもの等にも適用される。

【0046】さらに、上述の製造法をベースとし、各種微粒子作製法、ゾル・ゲル法、化学反応法などにより作製することが可能である。

【0047】「実施形態3」本実施形態3は、図6に示

すように、上述のTi-O-N膜12に代えTi-O-S膜18を採用したTi-O-S膜であり、NをSに置き換えるれば、基本的な構成は、実施形態1と同様である。

【0048】この場合の製造法は、まず、ターゲットとして、Ti、TiO<sub>2</sub>あるいはTiS（硫化チタン）を用い、SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + 不活性ガス（例えばAr）中でスパッタリングして、Ti-O-S膜を形成する。その後、熱処理（例えば550°C、2時間）して作製する。なお、その他の製造方法で、電荷分離物質を担持するTi-O-S膜を形成してもよい。また、粒子状にすることもできる。また、SO<sub>2</sub>ガスの代わりに、CS<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Sを用いてもよい。

【0049】そして、このTi-O-S膜18の表面に電荷分離物質14としては、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Pt、Ir、Au、Re、Os、Nb等の金属元素、または、RuO<sub>x</sub>（例えばRuO<sub>2</sub>）、NiO<sub>x</sub>（例えばNiO）、SnO<sub>x</sub>（例えばSnO<sub>2</sub>）、Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>（例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、ZnO<sub>x</sub>（例えばZnO）の酸化物を担持させる。

【0050】Ti-O-Sは、Ti-O-Nと同様に、可視光を吸収し、電子と正孔を発生する半導体であり、可視光を動作光として光触媒機能を発現する。電荷分離物質によりこの光触媒機能が強化される。そこで、Ti-O-S膜表面に電荷分離物質を担持した本実施形態の光触媒は、実施形態1と同様に、可視光を動作光として同様の光触媒機能を発現する。

\* 【0051】なお、第2実施形態のTi-O-N膜12に代えTi-O-S膜18を採用した構成も好適である。この場合は、実施形態2と同様にして、Ti-O-S膜18の上にTiO<sub>2</sub>膜の作成すればよい。この構成においても実施例2と同様に可視光を動作光として効果的な光触媒機能を発揮することができる。

#### 【0052】

【発明の効果】以上説明したように、Ti-O-NやTi-O-Sは、スパッタリングの際の雰囲気に窒素ガスや亜硫酸ガスを導入することなどの方法で、容易かつ安価に作製することができ、これによって、紫外光のみならず可視光をも動作光とした光触媒機能を発現することができる。そして、これら光触媒物質の表面に電荷分離物質を配することで、生成した電子と正孔の再結合を防止してより効果的に光触媒機能を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施形態1の構成を示す図である。  
 【図2】 TiO<sub>2</sub>結晶格子を示す図である。  
 【図3】 実施形態1の光触媒機能を示す図である。  
 【図4】 Ti-O-N膜のXPSスペクトルを示す図である。

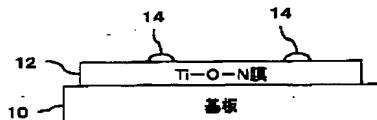
【図5】 実施形態2の構成を示す図である。  
 【図6】 実施形態3の構成を示す図である。

#### 【符号の説明】

10 SiO<sub>2</sub>基板、12 Ti-O-N膜、14 電荷分離物質、16 TiO<sub>2</sub>膜、18 Ti-O-S膜。

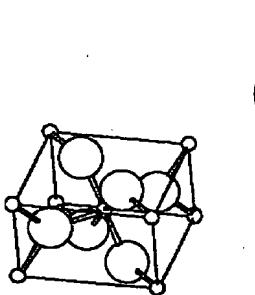
\*

【図1】



実施形態1の構成

【図2】

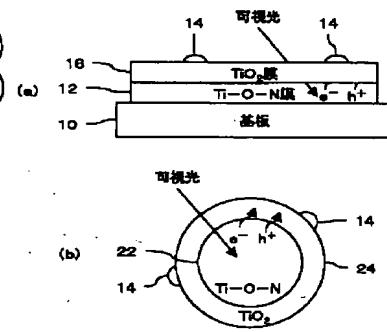


(a) ルテル

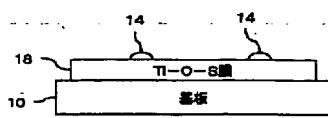
(b) アナターゼ

TiO<sub>2</sub>の結晶格子

【図5】

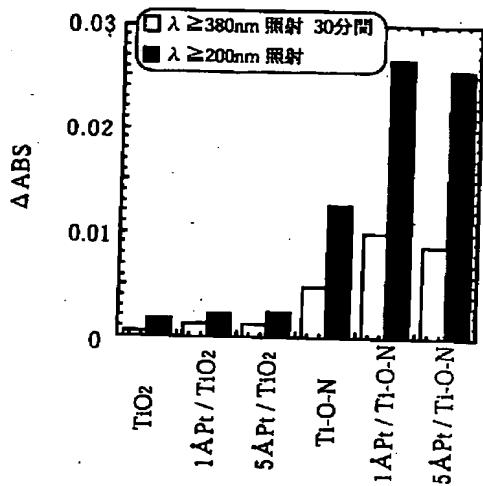


実施形態2の構成

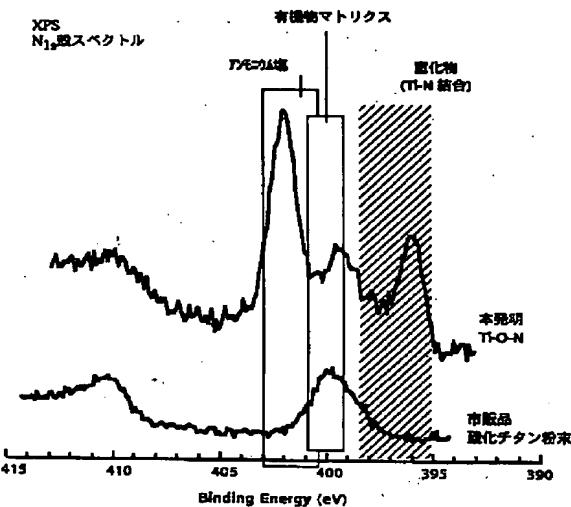


実施形態3の構成

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 旭 良司

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 大脇 健史

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 多賀 康訓

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B

BA13B BA14B BA48A BB02A

BB02B BB04A BB04B BB06A

BB06B BC16A BC16B BC22A

BC22B BC31A BC31B BC32B

BC33B BC35A BC35B BC50A

BC50B BC54A BC55B BC58A

BC64A BC64B BC66A BC67A

BC68A BC68B BC70A BC70B

BC71A BC71B BC72A BC72B

BC73A BC73B BC74A BC74B

BC75A BC75B BD06A BD06B

BD08A BD08B CA01 CA11

EA07 EB15Y EC22Y EC28

EC29 EE06 FA01 FB02

4K029 AA04 BA48 BA60 BB08 CA05

DC05 DC35